

Japanese Patent Laid-Open Publication 59-98103(A)

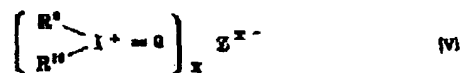
[Application] Published, June 6, 1984; Filed, September 17, 1983;

Priority: September 18, 1982 Great Britain (GB) 8226707

[Assignee] Ciba Geigy

[Composition] A photopolymerizable composition comprising a cationically polymerizable material and a photopolymerization initiator.

[Claim 1] A photopolymerizable composition comprising a cationically polymerizable material and a diaryliodosyl salt of the formula V as photoinitiator,



where R^9 and R^{10} , which may be the same or different, each represents a univalent aromatic group containing 4 to 25 carbon atoms; x represents 1, 2, or 3; and Z^{x-} represents an x -valent anion of a protonic acid.

[Claim 11] A process for manufacturing a polymerized or cross-linked material comprising exposing to radiation at the wavelength capable of polymerizing or crosslinking a photopolymerizable composition comprising a cationically polymerizable material and a diaryliodosyl salt of the formula V as photoinitiator where R^9 and R^{10} , which may be the same or different, each represents a univalent aromatic group containing 4 to 25 carbon atoms; x represents 1, 2, or 3; and Z^{x-} represents an x -valent anion of a protonic acid.

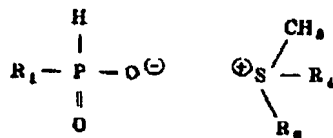
EXAMPLE 1

A resin (10 g) is mixed with diphenyliodosyl hexafluorophosphate (0.3 g) and acetone (0.15 ml) and sprayed to tinplate as a coating 10 μ m in thickness. The coating is irradiated using a 80 w/cm medium pressure mercury arc lamp at a distance of 20 cm. The resins used, the irradiation times, and the properties of the irradiated coatings are shown in the following Table 1:

Abstracts

The same procedure was used except for using phenylphosphinic acid and trimethylsulfoxonium iodide to give trimethylsulfoxonium phenylphosphinate salt (Compound No. 11).

Use of a suitable phosphonic acid and a suitable sulfonium iodide according to the same procedure gave the following compounds:



[Translator's note: The table listing 13 compounds prepared by this procedure was not translated.

[Advantages]

The novel salts of organophosphorous derivatives of this invention are used as fungicidal compositions for protecting plants.

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—98103

⑮ Int. Cl.³
C 08 F 2/50
C 08 G 85/00
// C 08 G 8/10
12/00
59/68
C 08 J 3/28
C 09 D 5/00
C 09 J 3/16
C 09 K 3/10

識別記号
1 0 2
C E M

庁内整理番号
7102—4 J
7342—4 J
6946—4 J
6946—4 J
6958—4 J
7180—4 F
6516—4 J
7102—4 J
7419—4 H ※

⑯ 公開 昭和59年(1984)6月6日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 17 頁)

⑰ 光重合性組成物および該組成物の製造方法

ビー 5 0 エーエヌ・パールウ
エル・スワツハム・ロード41

⑱ 特 願 昭58—172058

⑲ 出 願 人 チバーガイギー・アクチエンゲ
ゼルシャフト

⑳ 出 願 昭58(1983)9月17日

優先権主張 ㉑ 1982年9月18日 ㉒ イギリス
(GB) ㉓ 8226707

スイス国バーゼル市クリベツク
ストラーセ141

㉔ 発 明 者 エドワード・アービング

㉕ 代 理 人 弁理士 専優美 外1名

イギリス国ケンブリッジ・シー

最終頁に続く

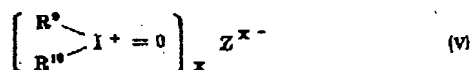
明 細 書

1 発明の名称

光重合性組成物および該組成物の製造方法

2 特許請求の範囲

- (1) カチオン重合性素材の少なくとも一種と光
重合開始剤として次式 V :



(式中、

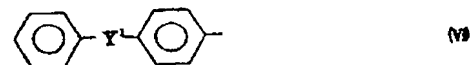
R[○]およびR[⊙]は同一または異なっても良く、
各々炭素原子4個ないし25個を含む一価の
芳香族基を表わし、

xは1, 2または3を表わし、そして

Z^{x-}はプロトン酸のx-価のアニオンを表
わす。)で表わされるジアリールヨードシル
塩の少なくとも一種とよりなる光重合性組成
物。

- (2) 上記式 V において、基 R[○]および R[⊙]が所望に
より置換されたフェニル、フリル、ビリジル、
ピラゾリル、アントリル、フェナントリル、

フルオレニル、フェニルまたはナフチル基を
表わすか、または次式 VI :



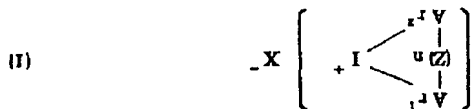
[式中、Y'は炭素-炭素結合、エーテル炭
素原子または次式: -CH₂-または-C(CH₃)₂-
で表わされる基を表わす。]で表わされる基
を表わす特許請求の範囲第1項記載の組成物。

- (3) 上記式 V において、基 R[○]および R[⊙]が炭素原
子1個ないし4個を含むアルキルまたはアル
コキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子にて
置換されている特許請求の範囲第1項または
第2項記載の組成物。
- (4) アニオン Z^{x-}が有機カルボン酸、有機スル
ホン酸 Y-SO₃H (式中、Yは脂肪族、芳香族
または脂肪族置換芳香族基を表わし、これら
のいずれもハロゲン原子1個またはそれより
以上により置換されていてもよい)、または
無機酸より誘導される特許請求の範囲第1項
ないし第3項のいずれか1項記載の組成物。

出して(4)の硬化を行わしめることが可能な量の放射線感受性ハロニウム塩とよりなる硬化性組成物が記載されている。

典型的な該芳香族ハロニウム塩としてはジフェニルヨードニウム、トリフェニルオロバレート、ヘキサフェニルオロホスフェート、ヘキサフェニルオロアゾチオモネートおよびヘキサフェニルオロアセネートが挙げられる。

英国特許明細書第1491539号中には、カチオン重合性の有機素材と、
(B) 該有機素材100重量部当り、次式1:



(式中、

A^1 および A^2 は、フェニル基、チエニル基、フラニル基またはピリニル基であつて、所望により置換され得るかまたは結合ベンゾ環の1つまたはそれ以上を含み得る炭素原子4個ないし20個を含む芳香族基を表わし。

ある。

化学薬の手段により有機素材に重合を起す

との有利さは良く知られている。該方法は例え

ば汚染および再生コストの問題を伴う毒性およ

び/または引火性溶媒の使用を避けることがで

きる。光重合は定められた領域すなわち照射さ

れた領域に限定して樹脂組成物を不溶化するこ

とが可能であり、そしてプリント回路とプリント

板の生産を可能とするか、または特定の素材

の所望の領域への結合を可能とする。また、照

射手段はしばしば加熱およびそれに続く冷却段

階を含む手段よりもより迅速である。

カチオン重合性素材に対する光重合触媒とし

ての芳香族ヨードニウム塩の使用は公知である。

例えば、英国特許明細書第1516351号中に

は、

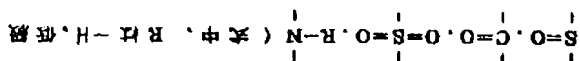
(A) より大きな分子量状態に重合可能なモノエ

ポキシド、エポキシド樹脂またはこれらの混

合物と、

(B) 照射エネルギーにさらされた時感触媒を放

Zは炭素または炭素原子、または次式:



アルキル基、またはカルボキシアルキル基を表わす。) であつて置換される基、直接炭素-炭素結合

または次式: R^1-C-R^2 (式中、 R^1 および R^2 は各

各-H, アルキル基またはアルケニル基を表わす。) であつて置換される基を表わし、

nはゼロまたは1であり、そして

Xはトリフェニルオロバレート、ヘキサフェニル

オロホスフェート、ヘキサフェニルオロアセネート、

ヘキサフェニルオロアゾチオモネートまたはヘキサフェニル

オロアゾチオモネートアセネートを表わす。] であつて置

わされる芳香族ヨードニウム錯塩光重合開始剤

asないし30部、とよりなる光重合性組成物

について記載されている。

記載されたカチオン重合性有機素材はオキセ

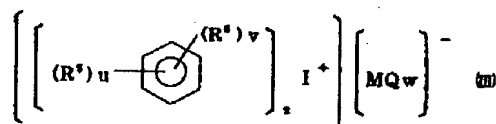
タン、ラクトン、ピニルエーテルおよびモノ-

またはポリエポキシドを含み、そして典型的ヨ

適する酸重合性または酸硬化性素材はエポキシド、エビスルフィド、フェノール性樹脂、アミノプラスト、およびポリカルボン酸アミド例えばポリアクリルアミドのポリ(N-メチロール)誘導体を含み、そして適するヨードニウム塩はジフェニルヨードニウム、テトラフルオロボレート、4,4'-ジメチルジフェニルヨードニウムヒドロジェンスルフェートおよび4,4'-ジクロロジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネートを含む。

他の特許明細書はジアリールヨードニウム塩の存在下での特定の型の素材の光重合について開示している。

例えば、英国特許明細書第1565671号および対応するアメリカ合衆国特許明細書第4256828号中には、ポリエポキシド、ヒドロキシル価が1またはそれ以上である有機ヒドロキシル化合物例えばアルキレングリコール、および光重合開始剤として式Iで表わされる塩よりなる組成物が記載されている。



[式中、

R^s は炭素原子4個ないし20個を含むアルキルまたはハロアルキル基を表わし、

R^s は炭素原子1個ないし3個を含むアルキル基、炭素原子1個ないし8個を含むアルコキシ基、ニトロ基、またはハロゲン原子を表わし、

Mは金属またはメタロイド原子を表わし、

Qはハロゲン原子を表わし、

uは1ないし4であり、そしてvは0または1ないし3であり、更に(u+v)は1ないし4であり、そして

wは4ないし6である。]で表わされるジアリールヨードニウム塩を含む、貯蔵安定性でUV-硬化性のエポキシ-シラン組成物が記載されている。

アメリカ合衆国特許明細書第4227978号中にはハロゲン化オリゴマーエステル例えばテト

英国特許明細書第1554389号および対応するアメリカ合衆国特許明細書第4193799号中には、エポキシド樹脂、ポリビニルアセタール、および芳香族オニウム塩(この中にはヨードニウム塩例えばジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネートが含まれる。)よりなる光硬化性組成物が記載されている。

アメリカ合衆国特許明細書第4090936号中には、平均エポキシド価1ないし1.5を有するエポキシド化合物、ガラス転移温度20ないし105℃を有し、そしてアクリレートまたはメタクリレートポリマー、スチレン-アリルアルコールコポリマー、またはポリビニルブチラートである相溶性ポリマー、そして光重合開始剤として芳香族鎧塩(この中には式Iで表わされるジアリールヨードニウム塩が含まれる。)よりなる光硬化性液状組成物が記載されている。

ベルギー国特許第880959号中には光重合開始剤として次式II:

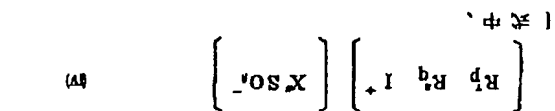
ラクロロフタル酸無水物およびエチレングリコールからの誘導物、アクリレートまたはメタクリレートモノマー例えばブタンジオールアクリレート、カチオン性開始剤例えばジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、エポキシド化合物、および遊離基開始剤例えばジエトキシアセトフェノンよりなる光硬化性組成物が記載されている。

英国特許明細書第2073760号はジヒドロピランと、放射線照射により酸を放出する触媒としてのアリールヨードニウム、アリールジアゾニウム、またはアリールスルホニウム塩とよりなる放射線硬化性組成物を開示している。

最後に、英国特許明細書第1535492号および対応するアメリカ合衆国特許明細書第4108747号はカチオン重合性素材例えばエポキシノボラックおよび4-ビニルシクロヘキサジエンオキシドまたはジエチレングリコールジビニルエーテルの混合物、上記に加えて放射線感受性スルホネート[これは次式IV:

際へきことに、炭素原子が高い酸化状態にある、ある種の炭素塩、即ちジアリールヨードソル塩は、UV光(紫外線)の照射によって酸性的の化学種(acidic species)を生ずるので、光開始剤としてもまた作用するであろうことが見出された。上記の先行技術文献のいずれにも、ヨードソル塩がこのような有益な性質を有すると共にについては全く述べられていない。

先行技術のヨードソル塩はまた熱硬化性または熱重合性樹脂であることが述べられている。しかしながら、本発明の組成物のヨードソル塩は、カチオン性樹脂の影響の下で高分子量物質に変化することが可能な化合物と一緒でも、化学種の不存在下で加熱する場合にはほとんどまたは全く影響を受けない。それ故、ジソニルヨードソルヘキサフルオロホスフェート2重量部と、最も普通に用いられるエポキシ樹脂とある2,2-ビス(4-ジリジニルオキシソニル)プロパン100重量部とよりなる組成物は150℃で48時間加熱してもゲル化しなかった。



式中、

R¹は芳香族の一部の基を表わし、

R²は芳香族の二部の基を表わし、

pはゼロまたは2であり、

qはゼロまたは1であり、pとqの両方では

なく一方がゼロであり、そして

X¹は炭素原子6個ないし13個の芳香族ヒド

ロカルベン基、炭素原子1個ないし8個のアル

キルまたはハロアルキル基、または非炭素原子

を含む。}よりなる硬化性組成物を開示し

ている。

R. M. Beringer および P. Bodendorf, J. Org. Chem.

1968, 33, 2981~4の論文中に種々のジアリ-

ルヨードソル塩および樹脂の製造方法について

記載されている。しかしながら、この論文は化

学雑誌にさらされる時の樹脂の挙動のみでなく該

塩の用途に関しても全く示していない。

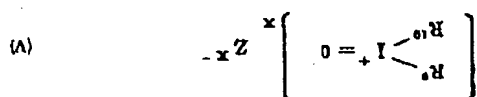
このことは、化学種から防護される場合には、

本発明の組成物は所望の長期保存寿命を有する

ことを示している。

従って、本発明はカチオン重合性素材の少な

くとも一種と、光重合開始剤として次式V:



表基を表わし、

R¹⁰およびR¹¹は同一または異なるいても良く、各

炭素原子4個ないし25個を含む一部の芳香

Xは1,2または3を表わし、そして

Z^{X-}はプロトン酸のX-価のアニオンを表わ

す。}で表わされるジアリールヨードソル塩の

少なくとも一種とよりなる光重合性組成物を提

供する。

通するアニオンZ^{X-}は、有機カルボン酸例え

ばアセテートおよびトリフルオロアセテートよ

り誘導されたアニオン、有機スルホン酸Y-80₂H

(式中、
Mは金属またはメタロイドの原子を表わし、
Qはハロゲン原子を表わし、そして
Wは4ないし6の整数でMの原子数より1大

ソチモネートのアニオン、および次式MQW:
および樹脂例えはペンタフルオロエポキシエー
ト、ホスフェート、ヒドロジェンホスフェート
ート、スルフェート、ヒドロジェンスルフェー
(例えはペルクロレート)、そしてまたニトリ
ド、ハレート例えはヨードート、ペルハレ
ライド例えはフロリド、クロリドおよびブロミ
無機酸から誘導されたアニオン、典型的にはハ
を表わす。)より誘導されたアニオン、および
ネートおよびトリフルオロメタンスルホネート
ペンセンスルホネート、トリエソノ-P-スルホ
得るものであり、例えはメタンスルホネート、
ソル原子1個またはそれより多くにより置換され
個を含む基を表わし、これらのいずれもハロゲ
芳香族基、好ましくは炭素原子1個ないし20
(式中、Yは脂肪族、芳香族または脂肪族置換

きい数を変わす。)で表わされるアニオンである。

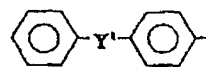
上記の新規な組成物に適する波長の輻射線を照射することにより、式Vで表わされる光重合開始剤は該組成物の重合または架橋を引起す活性の化学種を放出する。それ故、本発明は更に、カチオン重合性素材の少なくとも一種および式Vで表わされる光重合開始剤を含む光重合性組成物を、光重合開始剤を活性化し、そして該組成物を重合または架橋させるような波長の輻射線に付すことを特徴とする重合した、または架橋した素材の製造方法を提供する。

本発明の方法に用いる輻射線は紫外線のみからなるものであるが、或いはスペクトルの紫外および可視領域の両方にまたがる波長を有する輻射線であり得る。本発明の組成物はまた染料を含み得るので、その結果組成物はスペクトルの可視領域にも感応する。適する染料は例えばアメリカ合衆国特許明細書第4026705号中に開示されており、そして通常カチオン染料例え

ばアクリジンイエロー、アクリジンオレンジ、ホスフィンR、ベンゾフラビン、セトフラビンTおよびこれらの混合物である。

本発明の方法に使用される輻射線の好ましい波長は200ないし600 nm、特に200ないし400 nmの領域内である。

式Vで表わされるジアリールヨードシル塩において、基 R^9 および R^{10} は好ましくは同一であり、そして所望により置換された単一、二-または三-同素環式または複素環式芳香族基を表わす。適する複素環式芳香族基の例としてはチエニル、フリル、ビリジルおよびピラゾリル基が挙げられる。適する三環式芳香族基の例としてはアントリル、フェナントリルおよびフルオレニル基が、他方適する単一および二環式芳香族基の例としてはフェニルおよびナフテル基および次式VI:



VI

[式中、 Y^1 は炭素-炭素結合、エーテル酸素

原子または次式: $-CH_2-$ または $-C(CH_3)_2-$ で表わされる基を表わす。]で表わされる基が挙げられる。所望であれば上記芳香族基のいずれも、ジアリールヨードシル塩が照射されたとき酸の化学種の放出を助けない原子または基の1個またはそれより多くによって置換され得る。典型的な該置換基は炭素原子1個ないし4個を含むアルキルおよびアルコキシ基、ニトロ基、およびハロゲン原子を含む。好ましくは、 R^9 と R^{10} は各々、所望によりフェニル環の各々が炭素原子1個ないし4個を含むアルキル基、特にメチルまたはイソプロピル基、ハロゲン原子特に弗素原子、またはニトロ基により置換されたフェニル基を表わす。

式MQwで表わされるアニオンは、好ましくはアンチモン、砒素、ビスマス、鉄、銅、銅素および磷のポリハライド例えばヘキサフルオロアンチモネート、ヘキサクロロアンチモネート、ヘキサフルオロアルセネート、ペンタクロロビスマセート、テトラクロロフェレート、ヘキサ

クロスタネート、テトラフルオロボレートまたはヘキサフルオロボスフェートであり、最後に挙げた2つが特に好ましい。

どのようなカチオン重合性素材も式Vで表わされる適するジアリールヨードシル塩の存在下で放射線にさらすことにより硬化または重合され得る。しかしながら、どのような上記素材でも上記塩の総てによって硬化されるわけではないので、素材およびアニオンZの詳細な性質は重要であり、そして有効な硬化を行うために選択しなければならない。カチオン重合性素材を適するアニオンと組合せることは、カチオン重合性組成物を硬化または重合する技術分野の当業者の知識に基づいてなされる。例えば、有機カルボン酸、有機スルホン酸および無機酸から誘導されたアニオン、特にアセテート、トリフルオロアセテート、メタンスルホネート、ペンゼンスルホネート、トルエン-p-スルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、フリド、クロリド、ブロミド、ヨーデート、ベル

クロレート、ニトロレート、スルフォレート、ロジエンスルフォレート、ホスファレートまたはフロロエンスルフォレートアミノオゾン、を含む塩はフェノフラスト例えばフェノール-ホルムアルデヒド樹脂、およびアミノフラスト例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂中に記載した特許明細書中に記載された素材は、式Vで表わされる演するジリールモノ-ポリマー塩の存在下で照射することにより硬化または重合し得る。

本発明において使用されるカチオン重合性素材は例えばオキセタン、チイランまたはチトラ

本発明の組成物に用い得る他の素材は、希釈物、特に液状希釈物、光増感剤例えばシリカ、スルタ、ガラス微細球、粘土、粉末金属または酸化亜鉛、粘土改良剤例えばアスベストおよびコハ、粘着付与剤および顔料を含む。

好ましくは本発明の組成物はまた光化学的遊離素発生剤または光増感剤を含む。我々は、遊離するこのように促進剤を用いることにより硬化速度が更に増加し、その結果より短かい照射時間および/またはより弱い照射源を使用することが可能となることを見出した。好ましい特定の遊離素発生剤は芳香族カルボニル化合物である。該化合物はエチレン性不飽和化合物のジリール-ラジカル重合に使用されるが、これらがカチオン重合を促進することは驚くべきことである。

適する芳香族カルボニル化合物は芳香族ジケ

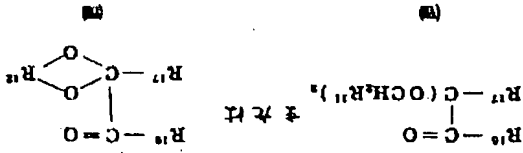
トンのケタール特に次式で表わし得る：

特開明59-98103 (7)

ニトロランであり得る。好ましくは、該素材は炭素原子2個ないし20個を含む1,2-モノエポキシドまたはエビスルフォード、例えばエチレンオキシド、エチレンスルフォード、プロピレンオキシドまたはプロピレンスルフォード、エポキシド樹脂特にビスフェノールのポリグリシドルエーテル、フェノフラスト、アミノフラスト例えば尿素-ホルムアルデヒドまたはメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、または他のメラミン化合物例えばポリカルボソ酸アミドのポリ

(N-メチロール) 誘導体である。カチオン重合性のエチレン性不飽和素材としては例えばジケチレン、ビスエーテル、ビスカルバゾールまたはスチレンもまた使用し得る。

組成物中に存在するジリール-モノ-ポリマー塩の量は、硬化または光重合を行うためには触媒量のみが必要なので、通常重要ではない。一般的に、カチオン重合性素材の重量に対して算出して、0.01ないし10重量部、好ましくは0.5ないし5重量部が用いられる。



[式中、

R¹¹は水素原子、炭素原子1個ないし5個を含むアルキル基、炭素原子2個または3個を含むアルキル基、炭素原子7個ないし9個を含むアルキル基、炭素原子8個又は9個を含むアルキル基、または次式： $+CH_2+mR^{11}$ で表わされる基を表わし、

R¹²は次式： $-CH_2CH(R^{12})-$ または $-CH_2CH(R^{12})CH_2-$ で表わされる基を表わし、

R¹³はヘロゲン原子または次式： $-OR^{14}$ 、 $-SR^{14}$ 、 $-OR^{15}$ 、 $-SR^{15}$ 、 $-OCOR^{16}$ または $-COOR^{16}$ で表わされる基を表わし、

mは1,2または3であり、

R¹⁴は炭素原子1個ないし4個を含むアルキル基を表わし、

R¹⁵は水素原子または炭素原子1個ないし10

個を含むアルキル基を表わし、

R^{10} , R^{11} および R^{12} は各々独立して未置換またはハロゲン原子、炭素原子1個ないし4個を含むアルキルまたはアルコキシ基およびフェニル基より選択された3個までの置換基により置換されるフェニル基を表わす。]で表わされる化合物を含む。

式Ⅷで表わされる化合物の例としては、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ベンジルジ(2-メトキシエチル)ケタールおよびベンジルジ(2-クロロエチル)ケタールが挙げられる。式Ⅷで表わされる化合物の例としては2-フェニル-2-ベンゾイル-4-メチル-1,3-ジオキサランおよび2-フェニル-2-ベンゾイル-1,3-ジオキサンの誘導体が挙げられる。該芳香族カルボニル化合物のうち特に好ましいものはベンジルジメチルケタールである。

式Ⅷまたは式Ⅷで表わされる化合物は英国特許明細書第1590006号中に記載されており、

[式中、

R^{10} は上記において定義されたものと同じ意味を表わし、

R^{10} および R^{20} は各々一価の脂肪族、脂環族または芳香脂肪族基を表わすか、または結合している炭素原子と一緒になってシクロアルキレン基を表わし得るものであり、

R^{11} は炭素-炭素結合または二価有機基を表わし、

R^{22} はヒドロキシ基またはアミノ基、または一価のエーテル化またはシリル化されたそれらの基を表わし、

R^{23} は二価のアミノ、エーテルまたはシロキサン基を表わし、

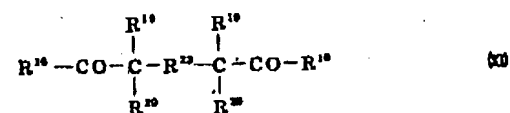
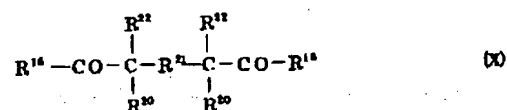
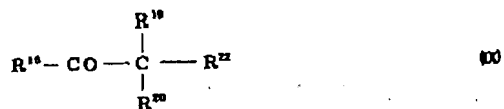
R^{24} は直接化学結合を、または $-CH_2-$ 基を表わし、そして

R^{25} は $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-CH_2-$ または $-C(CH_3)_2-$ 基を表わす。]の一つの式で表わされる芳香族-脂肪族ケトンを含む。

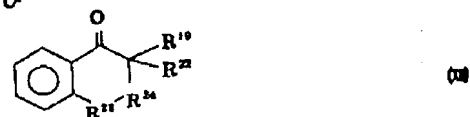
好ましい化合物として2-アリルオキシ-2

ここで該化合物はエチレン性不飽和化合物例えばメチルアクリレート、マレイン酸を基材としたスチレン含有ポリエステルおよびジアリルフタレートプレポリマーの光重合および光架橋に対して用いられている。

光促進剤として使用するために適する他の物質は次式Ⅸ、Ⅹ、ⅪおよびⅫ：

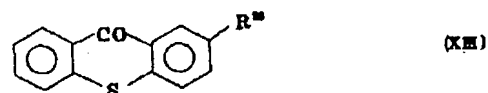


および



-メチルプロピオフェノン、2-ベンジルオキシ-2-メチル-プロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-p-フェノキシプロピオフェノン、1-ベンゾイルシクロヘキサノール、1-ベンゾイルシクロペンタノールおよびビス(4-(α -ヒドロキシイソブチリル)フェニル)エーテル等を含む上記化合物はヨーロッパ特許願第0003002号中に、エチレン性不飽和化合物に対する光重合触媒として、およびポリオレフィンに対する光架橋剤として記載されている。

式Ⅷで表わされる塩の光重合速度を速めるために使用され得る他の化合物は、次式Ⅼ：



[式中、 R^{26} は塩素原子または炭素原子1個ないし6個を含むアルキル基例えばイソプロピルまたは第三ブチル基を表わす。]で表わされる2-置換チオキサントンは、式Ⅼで表わされる化合物特に2-クロロ化合物はエチレン性

り作ることができる：

もしナトリウムまたはカリウム塩が最初に水に溶かされたときは、加水分解するため、単離される生成物はヒドロキソペンタフルオロアンチモネート ($Z^{2-} = SbF_5(OH)^-$) である。

所望であれば、本発明の組成物は照射によって部分的に硬化し、次いで加熱によって完全に硬化させることができる。上記の2段階の硬化方法において、組成物は硬化性素材に対する熱活性化硬化剤を含むことが必要である。該熱活性化硬化剤は公知であり、そして特定の硬化性素材に対して適する熱硬化剤を選択するために硬化工程に精通した当業者の日常技術に含まれる。もちろん、上記の環境の下では熱硬化剤の手段によって光重合生成物の大部分の熱硬化が起る温度よりも低い温度で照射が行われることが重要である。

本発明の組成物は表面塗布剤としても使用され得る。これらは基材例えば銅、アルミニウム、銅、カドミウム、亜鉛、紙または木材に対して、

本発明の組成物は直接、連続的または回分的に、液体状態で強化繊維（ストランド、フィラメントおよびウィスカーを含む）に対して施用し得るものであり、強化繊維は織布または不織布、一方向長さまたは剪断したストランド、特にガラス、炭素、ステンレス鋼、タングステン、アルミナ、シリコンカーバイド、アスベスト、チタン酸カリウムウィスカー、芳香族ポリアミン、例えばポリ(m-フェニレンイソフタルアミド)、ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)またはポリ(p-ベンズアミド)、ポリエチレン、ポリプロピレンまたは炭素の形態であり得る。

繊維強化複合材はまたパッチ法または連続法により光重合組成物のフィルムから作ることができる。パッチ法においては繊維状強化材は、都合良くは弱い張力の下で光重合組成物のフィルム上に置かれ、このとき所望ならば第2番目の上記フィルムを一番上に置くことができ、次いで積層材を加熱しながら圧縮する。上記工程

好ましくは液状で施用され、次いで照射または加熱され得る。塗膜の光重合性部分においては、マスクを通して照射するので、照射を受けなかった上記部分は溶媒で洗浄して重合しなかった部分を除くことができ、そして正しい位置に光重合した不溶性部分が残る。それ故本発明の組成物はプリント板およびプリント回路の製造に使用され得る。光重合性組成物からプリント板およびプリント回路を製造する方法は公知である。(例えば、我々の英国特許明細書第1495746号を参照)

本発明の組成物はまた接着剤としても使用され得る。組成物の層は目的物の2つの表面の間に挟まれ、次いでこの積層材は照射され、そして所望であれば重合を完結させるために加熱される。もちろん、目的物の少なくとも1つが化学線に対して透明なものの例えばガラスである必要がある。

本発明の組成物はシート状成形物を含む繊維強化複合材の製造にもまた有用である。

もまた例えば繊維強化材を光重合組成物のフィルムに接触させ、次いで所望であれば繊維強化材の反対側の表面上に第2番目の上記フィルムを置き、次いで熱および圧力を用いることにより連続的に行い得る。更に都合良くは、2枚の上記フィルムを好ましくはベルトまたは剥離シートによって相対して保持し、同時に繊維強化材に施用して各々の対向する表面に接触させる。2枚の上記フィルムが施用される場合、これらは同一または異なってもよい。

多層積層材は繊維強化材の一種またはそれ以上より成るとし込んだフィルムおよび層を圧力下に加熱することにより作ることができる。一方向性の繊維が強化材として使用される場合は、これらの連続層はクロス状構造を形成するように配置され得る。

繊維強化材と共に、別の型の強化材として例えば金属(例えばアルミニウム、銅またはチタン)箔またはプラスチック素材(例えば芳香族または脂肪族ポリアミド、ポリイミド、ポリス

更に別の具体例は、エボキシド樹脂またはフエノアラスト、朕組成物を化学線にさらした場合には上記エボキシド樹脂またはフエノアラストを重合するに有効量の式Vで表わされるジブチルエーテル塩、および上記エボキシド樹脂またはフエノアラストに対する潜熱硬化剤の硬化量の存在下で、エボキシド樹脂またはフエノアラストが照射される。更に別の具体例は、エボキシド樹脂またはフエノアラスト、朕組成物を化学線にさらした場合には上記エボキシド樹脂またはフエノアラストを重合するに有効量の式Vで表わされるジブチルエーテル塩、および上記エボキシド樹脂またはフエノアラストに対する潜熱硬化剤の硬化量を含む組成物よりなる。エボキシド樹脂組成物に対する適する熱活性化果糖液はポリカルボン酸無水物、アミン錯体特に第一または第二脂肪族アミン例えばエチレンジアミン、トリメチルアミンおよびモノオクチルジメチルアミンを、三非化硼素または三塩化硼素、および潜二非化硼素キレートと共に含む。芳香族ポリアミンおよびイミダゾールは、多分放出された酸酸媒と上記アミンの間の反応により、異なる結果となるので、通常好ましくない。ジブチルエーテルは、比較的粗い粒子であれば、充分良く使用することとができる。

重合後の熱硬化のために必要の温度および加熱持続時間、および熱活性化硬化剤の割合は日常の実験より容易に見出し得、そしてエポキシ樹脂およびフェノール-アルデヒドノラックの熱硬化に關してすでに公知の事情より容易に歸導される。

重合後熱硬化を可能にするエポキシド基またはフェノール性水酸基を有する樹脂を含む組成物は多層アクリン回路の製造に於いて特に有用である。

都合良くは、多層アクリン回路は、重ねて積上げられ、そして通常、日段階にあるエポキシ樹脂を含浸させたガラス纖維から成る絶縁性シートにより互いに分離された数枚の板の両面アクリン回路板より製造される。もし熱硬化剤が回路板中の光重合性樹脂の層に混合されたいとき

は、これらは板と相互に重なった絶縁層中に混入することができ、これらの層は通常はエポキシ樹脂またはフェノール-ホルムアルデヒド樹脂ブリアレックからなり、熱硬化剤の充分な量が該ブリアレックに含まれており、後者は厚すぎないようにして、光重合性エポキシ樹脂またはフェノール-ホルムアルデヒド樹脂の架橋を誘発するように移動できるようにする。積層材は層を互いに結合させるために加熱および圧縮される。しかしながら、従来の光重合性素材は銅または樹脂を含浸させたガラス繊維シートに対して強い結合を作らない。また銅を覆っているフォトリソマーと結合している積層材はそれ故本質的に弱く、そして使用中に剥離することができる。それ故エッチング段階の後、強力な溶媒の手段または機械的方法例えばブラッシングの手段により残ったフォトリソマーを除去することは通常の実施態様である。上記の剥離工程はプリント回路の銅または回路が設けられている多層材の表面を傷つけることがあるので、

次いでこれを互いに結合されるべき2つの表面の間に接触させながら置き、そして組成物の架橋を完結させるために積層材を加熱する。上記フィルムは剥離焼付シート例えばポリオレフィンまたはポリエステルまたはシリコン剥離剤を塗布したセルロース紙のシートの一方向の表面に用い得る。もし上記フィルムが粘着性の表面を有しているのであれば、積層材の多層化はしばしば容易である。これは室温では粘着性であるが、しかし組成物の架橋を完結させるために用いられる加熱条件下において硬い、不溶性、不融性樹脂に架橋する素材を用いてフィルムに塗布することにより製造し得る。しかしながら特にもし組成物の重合がそれ以上進まない場合には粘着性の適当な度合は付加的な処理なしにしばしば得られる。適する被着体は金属例えば鉄、亜鉛、銅、ニッケルおよびアルミニウム、セラミック、ガラスおよびゴムを含む。

下記実施例において本発明を詳細に説明する。

ヨードシル塩は下記方法により製造される。

その結果板を互いに結合する前に光重合性素材を除去する必要がある方法が必要である。本発明の組成物における残留架橋基の存在は、板が結合されたとき架橋が起り得ることを意味し、その結果銅および樹脂を含浸させたガラス繊維基材に良好な固着を生じ、そして先に述べた必要性がないので、より高いガラス転移温度を持つ生成物が得られる。

本発明の組成物の光重合後の熱硬化を含む別の施用はフィラメント巻線においてである。それ故繊維強化材の連続トウ (tow) に潜熱硬化剤を含む組成物を含浸させ、次いでアンドレルまたは巻型の周りに巻きつけそして巻線を化学線にさらす。上記のフィラメント巻線はある程度の可撓性を有しているので、堅い巻線が1段階で作られる場合よりもより簡単にマンドレルまたは巻型を取りはずすことができる。必要なば、巻線は組成物を架橋するために加熱する。

更に別の施用においては、液状の組成物の層を固化するまで照射し、フィルム接着剤を作り、

ヨードキシベンゼン (4.72 g) を 0℃ で 1 規定水酸化ナトリウム水溶液 (40 ml) に適加し、次いで激しく攪拌する。2 時間後に沈殿した沃化ナトリウムを濾別し、そして溶液が中性となるまで濾液を通して二酸化炭素を吹き込む。二酸化炭素を放出するために 1 規定酢酸溶液をゆっくり加え、わずかに過剰に加える。ジフェニルヨードシルアセテート 1 水和物を、融点 105 ないし 110℃ (分解) の白色固体として濾別し、2.76 g を得る。

この 1 水和物 (1.87 g) を沸騰水 (25 ml) に溶解する。上記溶液を脱色用活性炭で処理し、次いで熱濾過する。ヘキサフルオロホスフェートの飽和水溶液を、沈殿が生じなくなるまでゆっくり加える。次いで混合物を冷却しそして濾過する。残部を室温で真空下に五酸化磷上で乾燥すると融点 120 ないし 130℃ のジフェニルヨードシルヘキサフルオロホスフェート (0.87 g) を得る。

ヨードキシベンゼン (5.54 g) を 0℃ で 1 規

F. Bodlaender による上記引用文献 (18) を煮沸水 (25 ml) に溶かし、活性炭で処理し、次いで無菌濾過する。濾液を塩化ナトリウムの飽和溶液で処理し、次いで冷却し、ピヌ(4-メチルフェニル)ヨードグルコリドの結晶を沈殿させる。この結晶を識別し、次いで空気中で乾燥して融点 146℃の塩化物 0.58 g を得る。

ヨードキシベンゼン (1.18 g) を 0℃で水層化ナトリウムの懸拌されている 1 モル溶液 (100 ml) に加える。上記懸液で $1\frac{1}{2}$ 時間攪拌を続ける。次いで混合物を濾過して沈殿した灰化ナトリウムを除く。濾液をメトリソンの 10% 溶液で処理して pH 5 とする。該溶液を 0℃で一晩冷却することにより結晶化させる。濾過により結晶を集め、次いで空気乾燥して融点 115℃ (分解) のジフェニルヨード (2.58 g) を得る。

ジフェニルヨード (2.58 g) を、メトリソンの代わりには、10% 溶液を使用すること以外はメトリソンのように処理する。

と同様の方法によって製造する。酸を加えることにより黄色沈殿が生ずる。これを濾過し、次いで固体を集める。黄味をおびた固体は融点126ないし128℃(分解)のジフェニルヨードシルホスフェート(2.0g)である。

ジフェニルヨードシルトリフルオロアセテート(123g)を熱水30mlに溶かす。ナトリウムヘキサフルオロアンチモネート(0.78g)を加え、次いで得られた溶液を一晚0℃に冷却する。生ずる白色結晶性固体を濾過によって集めると融点142ないし144℃のジフェニルヨードシルヘキサフルオロアンチモネート0.5gを得る。過酢酸を使用して3-ニトロヨードベンゼンを酸化することにより75%の収率で製造される融点206℃(分解)の3-ニトロヨードキシベンゼン(1.125g)を0℃で1モルの水酸化ナトリウムの撹拌された溶液(80ml)に加える。90分後混合物を濾過して沈殿した沃化ナトリウムを除く。ヘキサフルオロ磷酸溶液(10%)を濾液に加える。pHを更に下げると、

ヨードシル塩が溶液から沈殿する。酸の添加はpHが約5になったとき止める。沈殿を濾過によって集め、次いで空気中で乾燥する。これが融点182℃(分解)のビス(3-ニトロフェニル)ヨードシルヘキサフルオロホスフェート(0.2g)である。

実施例において使用される樹脂は下記の通りである：“樹脂I”は2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのジグリシジルエーテルを表わす。

“樹脂II”は3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル3, 4-エポキシシクロヘキサシカルボキシレートを表わす。

“樹脂III”はジグリシジル1, 2-シクロヘキサシカルボキシレートを表わす。

“樹脂IV”はジグリシジル1, 2-シクロヘキセン-4-ジカルボキシレートを表わす。

“樹脂V”は3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン-2-イルメチル3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン-2-カルボキシレートを表わす。

“樹脂VI”はヘキサメトキシメチルメラミンを表わす。

“樹脂VII”はフェノール：ホルムアルデヒドのモル比1：1.43、25℃における粘度0.35 Pa.sを有し、そして70%の固体含有率を有する、フェノールとホルムアルデヒドから作られるレゾールを表わす。

“樹脂VIII”はホルムアルデヒド対尿素のモル比1.87：1を有する尿素-ホルムアルデヒド樹脂を表わす。

“樹脂IX”は臭素含有フェノールによって軟化点を50℃に改良し、そしてエポキシド含有量20当量/kgを有する樹脂Iを表わす。

“樹脂X”はエポキシド含有量5.2当量/kgを有する1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンのテトラグリシジルエーテルを表わす。

“樹脂XI”はエポキシド含有量2.4当量/kgを有する1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテルを表わす。

“樹脂XII”はフェノール：ホルムアルデヒドのモル比1：1.14、25℃における粘度0.7 Pa.sを有し、そして固体含有量7.6%を有し、4-トルエンスルホン酸を用いて中和された、フェノールとホルムアルデヒドから作られるレゾールを表わす。

“樹脂XIII”は軟化点72℃およびエポキシド含有率4.9当量/kgを有する、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとホルムアルデヒドより製造されるグリシジル化されたノボラックを表わす。

実施例1：

樹脂(10g)をジフェニルヨードシルヘキサフルオロホスフェート(0.3g)とアセトン(0.15ml)と共に混合し、次いで10mmの厚み塗膜でブリキ板上に噴霧する。塗膜を20cmの距離で80w/cmの中圧水銀アークランプを使用して照射する。使用する樹脂、照射時間および照射される塗膜の特性を下記の表1に示す。

2-クロロオキササントロン(0.15g)を組成物中に加える場合は、わずか10秒の照射後に非粘着性となる。

実施例4:

樹脂III(5g)およびビス(4-メチルフェニル)ヨロシルヘキサフルオロホスファート

(0.15g)を使用して実施例1の方法を繰り返す。塗膜は10秒の照射後に非粘着性となる。

ビス(4-メチルフェニル)ヨロシルヘキサフルオロホスファート(0.2g)、樹脂IV

(5.02g)およびアセトン(0.15ml)を使用し、実施例1の方法を繰り返す。得られる塗膜は20秒の照射後に非粘着性である。

更にベンジジンメチルケタール(0.123g)を組成物中に加える場合は、わずか8秒の照射後に非粘着性となる。

実施例5:

シフェニルヨロシルヘキサフルオロホスファートまたはトリ

フルオロアセレート(0.15g)および種々の樹脂(5g)を使用して、実施例1の方法を繰り返す。結果を下記表に示す。



樹脂	照射時間(秒)	被照射塗膜
I	1	硬い、非粘着性
II	1	硬い、非粘着性
V	4	硬い、非粘着性

表1

実施例2:

樹脂I(10g)およびシフェニルヨロシルヘキサフルオロホスファート(0.5g)を使用し、実施例1の方法を繰り返す。塗膜は30秒の照射後に非粘着性となる。

実施例3:

樹脂I(10g)およびシフェニルヨロシルヘキサフルオロホスファート(0.5g)を使用し、実施例1の方法を繰り返す。塗膜は30秒の照射後に非粘着性となる。

樹脂	照射時間	照射時間
VI	5秒	5秒
VII	12秒	12秒
VIII	6秒	6秒

表2

シフェニル性および炭素-ホルムアルデヒド樹脂例えば各々樹脂VIIおよび樹脂VIIIは照射が終るとすぐに非粘着性となる。メタキシ樹脂である樹脂VIは酸性化学種を用いて有効に硬化させるためには加熱されることが必要である。それ故樹脂は照射後15分間120℃に加熱され、そして非粘着性となる。

実施例6:

樹脂IX(5g)、樹脂X(4g)、樹脂I(1g)およびシクロヘキサノン(10g)中のシフェニルヨロシルヘキサフルオロホスファート(0.2g)

を含む溶液を調製する。この組成物を銅で被覆した被覆板に塗布し、次いで溶媒を蒸発させる

と5mmの塗膜が得る。この塗膜を22cmの距離

実施例8:

ビス(4-メチルフェニル)ヨロシルヘキサフルオロホスファート(0.03g)、樹脂I(10g)および2-クロロオキサントロン(0.03g)

を使用して10秒間陰極を通して照射する。

4mmの厚みの層が銅の表面に現る。この層を75

μmの厚みの層が銅の表面に現る。この層を75

被覆被覆板に用いる。溶媒を蒸発させた後、8

サントロン(0.05g)を用いて処理し、次いで銅

実施例4に記載した溶液を2-クロロオキサ

実施例7:

は完全に現る。

て処理することにより除去され、塗布された領域

(III)の水溶液(40重量%PbCl₂)を用い

る現像液に得られる。米塗布の銅領域は塩化鉄

ーソ画像が1、1、1-トリクロロエタニ

して6分間照射する。明瞭な、光沢のあるレリ

より500Wの中圧水銀ランプを用いて陰極を逐

を使用して、実施例1の方法を繰り返す。得られる塗膜は1秒の照射の後非粘着性となる。

実施例9:

樹脂II(50g)、樹脂XI(50g)、ビス(4-フルオロフェニル)ヨードシルヘキサフルオロホスフェート(0.3g)およびアセトン(0.3g)の混合物をブリキ板上に噴霧して8 μ mの厚みの塗膜とする。この塗膜を20cmの距離で80w/cmの中圧水銀アークランプを使用して照射すると5秒後に非粘着性の塗膜を得る。

実施例10:

樹脂XII(100g)およびジフェニルヨードシルテトラクロロフェレート(3g)を混合し、次いでブリキ板の上に塗布して6ないし8 μ mの厚みの塗膜を得る。この塗膜を20cmの距離で80w/cmの中圧水銀アークランプを使用して照射すると、7秒後に非粘着性のフィルムを得る。

実施例11:

テトラクロロフェレートを等重量のジフェニルヨードシル4-トルエンスルホネートによつ

て置き代えて、実施例10を繰り返す。8秒後に粘着性のフィルムが得られる。

実施例12:

テトラクロロフェレートを等重量のビス(4-メチルフェニル)ヨードシクロライドで置き代えて、実施例10を繰り返す。5秒後に非粘着性のフィルムが得られる。

実施例13:

樹脂XIII(97g)およびジフェニルヨードシルヘキサフルオロホスフェート(3g)を磨砕し、次いで210 μ mの網目の大きさを有するくしを通過させる。得られる粉末を供給される銅被覆積層材上に噴霧し、次いでこの積層材を3分間100℃に加熱すると、粉末塗装物が溶融して約50 μ mの厚みの層となる。次いでこの層は75cmの距離で5000Wの金属ハロゲン化物ランプを使用して3分間陰画を通して照射される。1, 1, 1-トリクロロエタンを用いて現像すると良好で明瞭な画像を得る。

実施例14:

樹脂XII(100g)およびジフェニルヨードシルホスフェート(3g)の混合物をブリキ板上に4ないし6 μ mの厚みに塗布する。20cmの距離で80w/cmの中圧ランプを使用して塗膜を照射すると50秒後に非粘着性塗膜を得る。

実施例15:

樹脂XII(100g)およびジフェニルヨードシルスルフェート(3g)の混合物をブリキ板上に塗布して6 μ m厚みの層を得る。実施例14における場合と同じ方法で35秒間照射を行うと、非粘着性の塗膜を生ずる。

実施例16:

樹脂I(100重量部)、アセトン(3重量部)およびビス(3-ニトロフェニル)ヨードシルヘキサフルオロホスフェート(3重量部)の混合物をブリキ板上に6ないし8 μ mの厚みに塗布する。20cmの距離で80w/cmの中圧水銀ランプを使用して10秒間照射すると非粘着性の塗膜を生ずる。

実施例17:

樹脂I(10g)、ジフェニルヨードシルヘキサフルオロアンチモネート(0.3g)およびアセトン(0.15g)を使用して、実施例1の方法を繰り返す。12秒の照射の後、非粘着性の表面が得られる。

特許出願人 テバ-ガイギー-アクチエンゲゼルシャフト

代理人弁理士 専 優 美

(ほか1名)



第1頁の続き

⑤Int. Cl.³

G 03 C 1/00

H 05 K 3/28

7216-5F

7267-2H

庁内整理番号

識別記号

優先権主張 ②1983年6月10日③イギリス

(C B)④8315926

